

補助事業番号 2021M-188

補助事業名 2021年度大容量金属負極全固体リチウム電池の短絡現象と微細構造の相関
説明補助事業

補助事業者名 東京工業大学 児玉学

1 研究の概要

化石資源の有効利用とCO₂排出量の削減の観点から、自動車のガソリン車から電気自動車（EV）への転換が求められている。しかしながらEVの航続可能距離はバッテリー容量のから400km程度であり、ガソリン車の800kmと比較して十分とはいえない。全固体リチウムイオン電池は高速充電・大容量蓄電が可能な電池の有力候補であり、材料開発が進められている。しかしながら、その電池容量は既存電池を多少上回る程度であり、EVへの大幅移行にはさらなる大容量化が必要である。最も高い電池容量を実現できる負極はリチウムイオンをリチウム金属として直接貯蔵するリチウム金属負極であり、既存のグラファイトを用いる負極と比較して10倍近くの理論容量を持つ。リチウム金属を用いる電池は使い切りの1次電池としては実用化されているが、充電可能な2次電池としては実用化されていない。これはリチウム金属負極を持つ電池を充電しようとすると、正極と負極を隔てるセパレーターをリチウム金属の細い結晶が貫通し、正極と負極を短絡してしまうことに起因する。2019年度JKA補助事業において、全固体電池のX線CT撮像を行った際に、リチウム金属負極を用いた場合のCT撮影を行ったところ、短絡要因となる構造は300nm以下のナノスケール構造であることが明らかとなっている。そこで本事業では、セパレーターのナノスケール構造とリチウム金属負極使用時の絶縁特性（充放電耐性）の関係を解明し、リチウム金属負極が適用可能なセパレーター構造の提案を行った。これまでのJKA補助事業にて構築した各種固体電解質を合成可能なシステムを用いて、様々な材料・構造のセパレーターを作成し、金属負極電池を構築し、充放電耐久試験を行った。それとともに、小角・広角でのX線回折計測と窒素吸着法により分子スケールからナノスケールでのセパレーター内部計測と分割反射電子像・X線CTを用いた界面挙動観察を行い、高耐久セパレーターの要件抽出を実施した。最終段階では、超大容量全固体電池実現のためのセパレーター構造提案と実証実験を実施した。

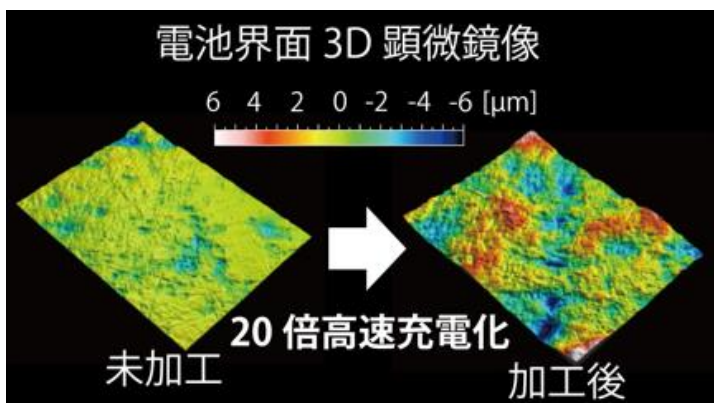
2 研究の目的と背景

次世代自動車用蓄電池である全固体電池について、リチウム金属負極を用いることによる超大容量化が期待されているが、既存研究では充放電回数が極めて少ない。本申請事業では充放電耐久実験とセパレーターの内部・界面微細構造計測実験を行い、高耐久セパレーターの構造探索と提案を行うことを目的とした。

3 研究内容

(1)絶縁特性計測実験

本研究では、Li金属負極を用いた全固体電池にて生じるセパレーターの内部短絡と微細



構造の関係を解明するにあたり、様々な条件で作成した固体電解質セパレーターの内部短絡特性を計測した。計測にあたり電池を密封治具内で加圧拘束した状態で繰り返し通電を行うが、その計測システムの構築と、硫化物系ならびに酸化物系固体電解質セパレーターの計測を実施した。実験の結果、各種電池における充電可能速度が明らかとなった。実験結果の分析より、セパレーターのいずれのパラメータが充電可能速度に対して寄与度が大きいかを解明することができた。

(2)Li金属-セパレータ界面計測実験(分割反射電子像計測/In-situ X線CT計測)

界面形状計測手法として、4分割電子反射電子像の再構築による表面三次元SEMの計測システムの構築を完了し、セパレーターの研磨処理ならびにブラスト処理による界面形状の差異を確認した。セパレーターの表面研磨処理では表面凹凸がマイクロメートル以下のスケールであり、一方でブラスト処理では数マイクロメートル程度の凹凸が形成されることが明らかとなった。

(3)セパレータ内部形状計測実験(X線小角散乱計測/窒素吸着計測/X線広角散乱計測)

セパレータ内部の微細空隙構造の計測として、小角散乱による計測システムならびに窒素吸着装置による計測システムを構築した。また、分子スケールの微細構造計測システムとして広角X線散乱計測装置のセットアップを行った。小角散乱ならびに窒素吸着計測より、硫化物系固体電解質セパレータでは連続空隙が多いが、酸化物系固体電解質セパレータでは孤立空隙が多いことが明らかとなった。

(4)高耐久セパレーターの提案実証実験

(1)～(3)の研究活動より、Li金属負極とセパレータ界面にショットピーニング加工を施す事で高速充電化が可能である事が示唆された。そこでセパレータ表面にショットピーニング加工を施す実験セットアップを行い、ショットピーニング加工を施した電池を作成した。ショットピーニング加工を施した電池を作成し、充電可能速度の計測を行ったところ、無加

工状態の電池と比較して20倍程度の高速充電が可能となり、高速充電可能電池の実証ができた。

成果公開ページ : <http://www.tanso.mech.e.titech.ac.jp/H&T/others.html>

4 本研究が実社会にどう活かされるか—展望

本事業の発展として2つ挙げられる。1点目は全固体電池内部現象のさらなる解明である。本事業にてリチウム金属負極電池の耐久性に關与するセパレーターの構造パラメーターが抽出されたということは、それから逆算することで、短絡現象そのもののメカニズムを解明することが可能となり、それに対応した新規材料開発への応用が期待できる。2点目は本事業にておいて提案したセパレーター構造の応用による、さらなる高耐久電池の実現であり、将来的な超大容量電池・超高耐久な電池の実現と、市場に出る電気自動車への適用が期待できる。

5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

東京工業大学にて助教として4年間、研究教育に取り組んできた。近年の運営交付金の削減の中で、大学より支給される研究費はわずかであり、研究教育資金に大きな制約が生じる場合が多々あるが、本事業により、予算的な制約を受けずに実施できたことで、有意義な研究教育と研究成果を輩出する事ができた。

6 本研究にかかわる知財・発表論文等

査読付論文誌3件

- M.Kodama, N.Horikawa, A.Ohashi, S.Hirai. Coupled nonlinear stress and electric field numerical simulation for all-solid-state lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources Advances*, Vol. 8, 100049, Apr. 2021.
- M.Kodama, A.Ohashi, H.Adachi, T.Miyuki, A.Takeuchi, M.Yasutake, K.Uesugi, T.Kaburagi, S.Hirai. Three-dimensional structural measurement and material identification of an all-solid-state lithium-ion battery by X-Ray nanotomography and deep learning, *Journal of Power Sources Advances*, Vol. 8, 100048, Apr. 2021.
- M.Kodama, A.Takeuchi, M.Uesugi, T.Miyuki, H.Yasuda, S.Hirai. Nanoscale pore measurements in an all-solid-state lithium-ion battery with ultra-small-angle X-ray scattering (USAXS), *Journal of Power Sources Advances*, Vol. 12, p. 100076, Oct. 2021.

国際学会発表2件

- Zhou Nanxin, Manabu Kodama, Shuichiro Hirai. X-Ray CT Measurement and Performance Evaluation of All Solid-State Lithium-Ion Battery with Sn Anode, 240th ECS meeting, A03-0279, Oct. 2021.
- Manabu Kodama, Naoki Horikawa, Shuichiro Hirai. Ionic Transportation Characteristics in All Solid-State Battery Electrode with Sulfide and Halide Solid Electrolytes, 240th ECS meeting, A03-0261, Oct. 2021.

国内学会発表5件

- 高嶋 快, 兒玉 学, 平井 秀一郎. 全固体電池セパレーターのナノ構造と絶縁特性, 第58回日本伝熱シンポジウム, 公益社団法人 日本伝熱学会, May 2021.
- 兒玉学. VOXELCONによる全固体リチウムイオン電池内応力解析, くいんと交流会, Sept. 2021.
- 兒玉 学, 高嶋 快, 平井 秀一郎. 硫化物系/酸化物系固体電解質を用いたリチウム金属負極全固体電池の充放電特性解明, 熱工学コンファレンス 2021, E134, Oct. 2021.
- 高嶋 快, 兒玉 学, 平井 秀一郎. 酸化物系固体電解質-リチウム金属負極界面のブラスト加工による電極性能向上, 第62回電池討論会, 1E07, Nov. 2021.
- 兒玉 学, 幸 琢寛, 安田 博文, 平井 秀一郎. 超小角X線散乱(USAXS)による全固体リチウムイオン電池内微細空隙計測, 第62回電池討論会, 3E17, Dec. 2021.

7 補助事業に係る成果物

なし

8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名: 東京工業大学工学院(トウキョウコウギョウダイガクコウガクイン)

住 所: 〒152-8550

東京都目黒区大岡山2-12-1NE-8

担 当 者: 助教 兒玉学(コダママナブ)

担 当 部 署: 機械系 平井笹部研究室(キカイケイ ヒライササベケンキュウシツ)

E - m a i l: tanaka.m.ay@m.titech.ac.jp

U R L: <http://www.tanso.mech.e.titech.ac.jp/H&T/index.html>